

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001338839
PUBLICATION DATE : 07-12-01

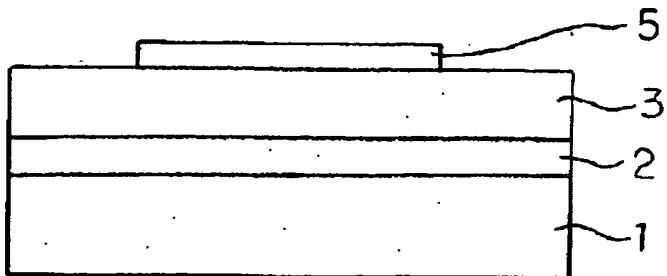
APPLICATION DATE : 29-05-00
APPLICATION NUMBER : 2000158821

APPLICANT : KYOCERA CORP;

INVENTOR : MISHIMA TSUNEO;

INT.CL. : H01G 7/06

TITLE : VARIABLE CAPACITANCE CAPACITOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a variable capacitance capacitor the capacitance of which changes at a large changing rate, is sufficiently small in loss even under a high-frequency condition, and causes a linear frequency change against an impressed voltage when the capacitor constitutes an oscillator.

SOLUTION: This variable capacitance capacitor is constituted by forming electrodes 2 and 5 on both surfaces of a dielectric film 3. The thickness of the film 3 is adjusted to $\leq 1 \mu\text{m}$ and the main crystal grains of the film 3 are composed of a perovskite type composite oxide containing at least Pb, Mg, and Nb as metallic elements and have a mean particle diameter of $\leq 0.3 \mu\text{m}$.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-338839

(P2001-338839A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 G 7/06

識別記号

F I

H 0 1 G 7/06

テマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-158821(P2000-158821)

(22)出願日

平成12年5月29日(2000.5.29)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72)発明者 見島 常雄

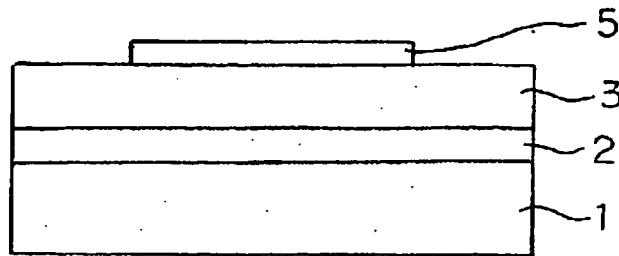
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 可変容量コンデンサ

(57)【要約】

【課題】容量変化率が大きく、高周波でも損失が十分に小さく、発振器を構成した時の周波数変化が印加電圧に対して直線的である可変容量コンデンサを提供する。

【解決手段】誘電体膜3の両面に電極2、5を形成してなる可変容量コンデンサであって、誘電体膜3の膜厚が $1\mu m$ 以下であるとともに、誘電体膜3が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径が $0.3\mu m$ 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】誘電体膜の両面に電極を形成してなる可変容量コンデンサであって、前記誘電体膜の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとともに、前記誘電体膜が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径が $0\text{. }3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする可変容量コンデンサ。

【請求項2】誘電体膜の両面に電極を形成してなる可変容量コンデンサであって、前記誘電体膜が高誘電率誘電体膜と低誘電率誘電体膜を積層してなり、前記高誘電率誘電体膜が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とすることを特徴とする可変容量コンデンサ。

【請求項3】高誘電率誘電体膜の主結晶粒子の平均粒径が $0\text{. }3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2記載の可変容量コンデンサ。

【請求項4】低誘電率誘電体膜が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するバイロクロア型複合酸化物からなる結晶粒子のみからなることを特徴とする請求項2又は3記載の可変容量コンデンサ。

【請求項5】低誘電率誘電体膜が、金属元素として少なくともPbおよびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とすることを特徴とする請求項2又は3記載の可変容量コンデンサ。

【請求項6】低誘電率誘電体膜の膜厚が $0\text{. }1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2乃至5のうちいづれかに記載の可変容量コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印加電圧に応じて静電容量が変化する可変容量コンデンサに関し、特に、高い誘電率の変化率を有すると共に、高周波においても誘電損失が小さい誘電体膜を具備する可変容量コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来技術】印加電圧により発振周波数を制御できる発振器（電圧制御発振器、VCO）は、発振器を構成するLC共振器の共振周波数を電圧に応じて変化させることで実現されている。LC共振器の共振周波数を電圧に応じて変化させるために、容量が電圧に応じて変化する素子がコンデンサCとして用いられている。

【0003】従来、容量が電圧に応じて変化する素子としては、バラクタダイオードと呼ばれる、逆バイアス電圧に応じて容量が変化するダイオードが用いられている。

【0004】ダイオードはPN接合に順方向にバイアスをかけた時に電流が流れることを利用して整流回路などに用いられる。接合面には電子もホールも存在しない空乏層と呼ばれる領域が存在しており、ダイオードに逆バ

イアスをかけると電子とホールは共に接合面から遠ざかる方向に引張られるために空乏層が厚くなり、空乏層の厚さは逆バイアスの大きさに依存して変化する。

【0005】この空乏層は誘電体と考えることができるため、ダイオードに逆バイアスをかけた場合は逆バイアスの大きさに依存して誘電体の厚みが変化し、その結果として容量が変化するコンデンサとして利用することができる。

【0006】バラクタダイオードは特に可変容量コンデンサとして利用するために規格化されているものであり、バラクタダイオードを使用したVCOは携帯電話等の通信機器の局所発振器として使用されているが、近年低消費電力化が進んでおり、可変容量素子にも低電圧での容量の制御が要求されている。

【0007】しかしながら、バラクタダイオードでは低電圧では空乏層が薄くなるため、リーク電流が大きくなり、低電圧での使用が原理的に困難である。また、ダイオードでは低い電圧で大きく容量が変化し、その後の変化は低電圧領域よりも小さくなるため、リーク電流の問題を考慮すると、素子としての全容量可変範囲が大きくても実際に使用できる容量可変範囲は限られているという問題があり、結果として、発振器を構成した場合の周波数可変範囲が制限され、発振周波数の変化幅が小さいという問題があった。

【0008】さらに、低電圧での容量変化が大きいことから、バラクタダイオードの容量変化の結果、得られる共振周波数の変化が、印加電圧に対して直線的でないで、発振器の周波数制御が困難であるという問題もあった。

【0009】このため、最近ではバラクタダイオードに変わる素子として、(Ba, Sr)TiO₃ (BST) からなる誘電体膜を用いた可変容量コンデンサが提案されている（例えば、特開平10-3839号公報参照）。

【0010】このようなBSTを用いた可変容量コンデンサでは、BST自体が印加電圧に応じて誘電率が変化する誘電体であり、高周波での誘電損失が小さい材料であった。BSTの高周波での誘電損失は1GHzにおいて0.01程度、容量変化率はバイアス電圧0~15Vにおいて最大35%程度であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記BSTを用いた可変容量コンデンサでは、高周波での誘電損失は小さいものの、未だBSTの誘電率の変化率が小さく、これにより、コンデンサとしても、容量変化率が小さく、発振器を構成した場合において周波数可変範囲が制限されるという問題があった。

【0012】本発明は、容量変化率が大きく、高周波でも損失が十分に小さく、発振器を構成した時の周波数可変範囲が広く、周波数変化が印加電圧に対して直線的で

ある可変容量コンデンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の可変容量コンデンサは、誘電体膜の両面に電極を形成してなる可変容量コンデンサであって、前記誘電体膜の膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるとともに、前記誘電体膜が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0014】このような可変容量コンデンサでは、Pb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の誘電体膜を用いることにより、電圧印加による誘電率の変化率が大きく、高周波領域においても誘電損失が十分に小さく、発振器を構成した時の周波数可変範囲が広く、理由は明確ではないが、共振器を構成した時の周波数変化を印加電圧に対して直線的とすることができます。

【0015】即ち、誘電体の直列抵抗をR、容量をC、周波数を ω とすると高周波における誘電体の損失は $R\omega C = \rho(d/S)\omega\epsilon_0\epsilon_r(S/d) = \rho\omega\epsilon_0\epsilon_r$ となる。ただし、 ρ は誘電体の抵抗率、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は誘電体の比誘電率である。これより、大きな誘電率の変化率と共振周波数変化の直線性を保ったまま、高周波での誘電損失を小さくする1つの方法として誘電体の比誘電率を小さくすれば良いことがわかる。

【0016】従って、本発明では、主結晶粒子の平均粒径を $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、誘電体の比誘電率を小さくでき、大きな静電容量の変化率と共振周波数変化の直線性を保ったまま、高周波での誘電損失を小さくできる。このように、誘電損失を小さくできるため、インピーダンス特性における共振ピークが鋭くなり、その共振ピークを所望の発振周波数に制御することが容易となる。

【0017】また、本発明の可変容量コンデンサは、誘電体膜の両面に電極を形成してなる可変容量コンデンサであって、前記誘電体膜が高誘電率誘電体膜と低誘電率誘電体膜を積層してなり、前記高誘電率誘電体膜が、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とするものである。

【0018】このような可変容量コンデンサでは、誘電体膜を高誘電率誘電体膜と低誘電率誘電体膜を積層して構成しているため、それぞれの誘電体膜からなるコンデンサを直列接続した構造となり、高周波での誘電損失をさらに小さくすることができる。また、高誘電率誘電体膜が、Pb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とするため、大きな静電容量

の変化率と共振周波数変化の直線性を維持できる。

【0019】ここで、高誘電率誘電体膜の主結晶粒子の平均粒径を $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、誘電体の比誘電率を小さくできるため、高周波での誘電損失をさらに小さくできる。

【0020】また、低誘電率誘電体膜を、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するパイロクロア型複合酸化物からなる結晶粒子のみから構成することにより、大きな容量変化率と共振周波数変化の直線性を保ったまま、高周波での誘電損失をさらに小さくすることができる。この場合には、高誘電率誘電体膜と低誘電率誘電体膜を同一材料を用いてその製法を変えることにより形成することができる。

【0021】さらに、低誘電率誘電体膜が、金属元素として少なくともPbおよびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とすることが望ましい。これにより、低誘電率誘電体膜の容量の変化率も印加電圧により変化させることができ、大きな容量変化率と共振周波数変化の直線性を保ったまま、高周波での誘電損失をさらに小さくすることができる。

【0022】また、低誘電率誘電体膜の膜厚を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、低誘電率誘電体膜の誘電率の変化率を大きく維持できる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の可変容量コンデンサを図1に基づいて詳述する。図1は本発明のコンデンサの断面図であり、符号1は絶縁基板であり、2は下部電極であり、3は誘電体膜であり、5は上部電極である。

【0024】絶縁基板1はアルミナなどのセラミック基板、サファイヤなどの単結晶基板であり、絶縁基板1上には下部電極2が被着形成されている。

【0025】この下部電極2はPt、Au、Tiなどからなり、その膜厚は $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、例えば、Ptの結晶面が(111)となるようにサファイヤ単結晶の絶縁基板1上に 500°C でスパッタされて形成されている。この下部電極2上には誘電体膜3が形成されている。

【0026】この誘電体膜3の膜厚は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされ、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされている。

【0027】誘電体膜3(以下、PMNからなる誘電体膜3ということがある)の膜厚を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下としたのは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きくなると、薄膜からなる誘電体膜の作製工程数が増加し、また、可変容量コンデンサを構成した場合、容量を変化させるための印加電圧が大きくなるからである。誘電体膜3の膜厚は、上記理由から $0.3\sim1\text{ }\mu\text{m}$ が望ましい。

【0028】また、主結晶粒子の平均粒径を0.3μm以下としたのは、誘電体膜の比誘電率を低下させ、誘電損失を低下させるためである。一方、0.3μmよりも大きくなると、誘電損失低下効果が殆どないからである。

【0029】金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とする誘電体膜は、強誘電体であり、高い比誘電率を有し、誘電損失も小さい。このため、印可電圧により、誘電率が変化し、その変化率も大きい。

【0030】即ち、上記誘電体膜は印可電圧により誘電率が変化するものであり、大きな誘電率の変化率を得るためにには常誘電体であるバイロクロア相が存在しないこと（Pb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物のみからなること）が望ましい。可変容量コンデンサを用いて発振器を構成する場合、コンデンサの損失が低いことが要求されるが、コンデンサの高周波における損失は上述の様に $R\omega C = \rho (d/S) \omega \epsilon_0 \epsilon_r (S/d) = \rho \omega \epsilon_0 \epsilon_r$ となる。

【0031】可変容量コンデンサを得るために誘電体として強誘電体を用いる必要があるが、高誘電率の強誘電体では高周波での損失が原理的に大きくなる。バルクの強誘電体では粒径が小さくなると誘電率が低くなるため、薄膜においても結晶粒子を微粒とすることにより誘電率を低くし、低損失とすることができる。

【0032】この高誘電率の誘電体膜③上には上部電極⑤が形成されている。この上部電極⑤は、例えば、誘電体膜③上に、Pt、Ti、Au等をスパッタして形成されている。

【0033】誘電体膜③は、金属元素としてPb、Mg、Nbを含有するペロブスカイト型複合酸化物が得られるように塗布溶液をスピンドルなどで塗布し、乾燥されて得られたゲル膜を熱処理することにより形成されている。

【0034】具体的には、誘電体膜③は、例えば、以下のようにして作製される。先ず、塗布溶液としてPb、Mg、Nbの有機金属化合物が均一に溶解した前駆体溶液を調製する。

【0035】即ち、Mg、及びNbの有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種のMg化合物、Nb化合物をMg:Nb=b:2 (1.00≤b≤1.15) のモル比でR₁OH、R₂OC₂H₄OH、R₃COOH (R₁、R₂、R₃:炭素数1以上のアルキル基) で示される溶媒に混合する。

【0036】混合後、所定の操作を行い、IRスペクトルにおいて656cm⁻¹付近に吸収を有し、他の求核性の有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成する。

【0037】IRスペクトルにおいて656cm⁻¹付近

に吸収を有するMgNb複合アルコキシド分子を得るには、以下のような方法がある。

【0038】第1の方法として、MgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、例えば酸等の触媒の共存下で還流操作を行うことにより、分子内での脱エーテル反応を促進する方法。

【0039】第2の方法として、上記のようにMgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、還流操作による複合化を行った後、無水酢酸、エタノールアミン、アセチルアセトン等に代表される安定化剤を添加する方法。

【0040】第3の方法として、Mgのカルボン酸塩とNbのアルコキシドとの還流操作により、分子内での脱エステル反応を促進する方法。

【0041】第4の方法として、Mgの水酸化物とNbのアルコキシド、あるいはMgのアルコキシドとNbの水酸化物の還流操作により、分子内での脱アルコール反応を促進する方法。

【0042】第5の方法として、鉛前駆体の求核性を小さくするため、前述の無水酢酸、エタノールアミン、アセチルアセトン等の安定化剤を添加する方法。

【0043】以上のいずれかの手法を用いることにより、他の求核性有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成できる。これらのうちでも、第2の還流操作後に安定化剤を添加する方法が最も望ましい。

【0044】また、合成した上記MgNb複合アルコキシド溶液に水と溶媒の混合溶液を適当に、部分加水分解を行い、前述のMgNb複合アルコキシドが重締合したMgNbゾルを形成させる。

【0045】部分加水分解とは、分子内のアルコキシル基の一部を水酸基と置換し、置換された分子内での脱水、あるいは脱アルコール反応により、重締合させる方法である。

【0046】次に、鉛(Pb)の有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種の鉛化合物をR₁OH、R₂OC₂H₄OH、R₃COOH (R₁、R₂、R₃:炭素数1以上のアルキル基) で示される溶媒に混合する。

【0047】この時、鉛化合物が結晶水を含む場合には、作製したPb前駆体溶液中に水が存在しないように脱水処理する。

【0048】作製したPb前駆体溶液とMgNb複合アルコキシド溶液、あるいはMgNbゾルをPb:(Mg+Nb)=a:(b+2)/3 (1.00≤a≤1.15、1.00≤b≤1.15) のモル比で混合し、PM前駆体溶液とする。

【0049】作製した塗布溶液を基板上にスピンドル法、ディップコート法、スプレー法等の手法により成膜

する。

【0050】成膜後、250～400℃の間の温度で1分間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1回の膜厚は0.1μm以下が望ましい。

【0051】成膜-熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、700～800℃で焼成を行い、本発明の結晶質の高誘電率の誘電体膜が作製される。

【0052】このような可変容量コンデンサでは、高誘電率で低損失のPMNからなる膜厚1μm以下、平均粒径0.3μm以下の誘電体膜3を用いることにより、容量変化率が従来のBSTよりも大きく、また、高周波での誘電損失が小さいため、可変容量コンデンサを作製した場合に、共振ピークの発振周波数への制御が容易となるとともに、容量変化率が小さく、LC共振器または発振器を構成した時の周波数変化が印加電圧に対して直線的とすることが可能である。

【0053】本発明の他の可変容量コンデンサを図2に基に説明する。図2は本発明のコンデンサの断面図であり、符号11は絶縁基板であり、12は下部電極であり、13は誘電体膜であり、15は上部電極である。

【0054】絶縁基板11、下部電極12、上部電極15については上記と同様である。この例では、誘電体膜13が、高誘電率誘電体膜13aと低誘電率誘電体膜13bとから構成されている。

【0055】高誘電率誘電体膜13aは上記と同様にして構成されており、その厚みは1μm以下、特に0.5μm以下とされている。尚、高誘電率誘電体膜13のペロブスカイト型複合酸化物からなる主結晶粒子の平均粒径については必ずしも0.3μm以下とする必要はないが、誘電損失の低減するためには、主結晶粒子の平均粒径を0.3μm以下とすることが望ましい。

【0056】この高誘電率誘電体膜13aの上面には低誘電率誘電体膜13bが形成されている。

【0057】この低誘電率誘電体膜13bは、例えば、金属元素としてPb、Mg、Nbを含有するバイロクロア型複合酸化物の結晶粒子から形成されている。高誘電率誘電体膜13aは結晶粒子を微粒化することにより低誘電率化および低損失化が行われているが、微粒化だけではその効果は限られている。

【0058】高誘電率誘電体膜13a上に低誘電率誘電体膜13bを形成することにより、それぞれの薄膜からなるコンデンサを直列接続したことになり、さらなる低誘電率化、低損失化が達成できる。

【0059】低誘電率誘電体膜13bを構成するバイロクロア相は常誘電体で印加電圧による誘電率の変化はないので、誘電体膜13(多層薄膜全体)としての誘電率の可変範囲も減少する。従って、後述するように、低誘電率誘電体膜13bとして、誘電率の低い強誘電体である、金属元素として少なくともPbおよびTiを含有す

るペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とする誘電体膜を用いることで、誘電率の可変範囲を拡大できる。

【0060】誘電体膜13は、上記のようにして高誘電率誘電体膜13aを形成した後、この高誘電率誘電体膜13a上に低誘電率誘電体膜13bを形成する。バイロクロアの場合はペロブスカイトと同じ溶液を使用し、ペロブスカイトの場合と同様にスピンドルコート法、ディップコート法、スプレー法等の手法により成膜する。

【0061】成膜後、250～350℃の間の温度で1分間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1回の膜厚は0.1μm以下が望ましい。成膜-熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、600～700℃で焼成を行い、本発明の低誘電率誘電体膜が作製される。

【0062】このように低温で熱処理、焼成することにより、金属元素として少なくともPb、MgおよびNbを含有するバイロクロア型複合酸化物からなる結晶粒子のみからなる低誘電率誘電体膜13bを形成することができる。

【0063】得られた低誘電率誘電体膜13bの膜厚は0.1μm以下が望ましい。これにより、低誘電率を維持できるとともに、コンデンサの容量変化率を高く維持できるからである。一方、0.1μmより厚くなると容量が小さくなるので損失は小さくなるが、容量の変化率が小さくなりすぎ、可変容量コンデンサとしてのメリットが小さくなるからである。低誘電率誘電体膜13bの膜厚は0.08μm以下であることが望ましい。

【0064】金属元素として少なくともPbおよびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とする誘電体膜を低誘電率誘電体膜13bとして用いる場合、Tiの有機酸塩、アルコキシド等から選択される1種のTi化合物と前述したPb前駆体溶液とをPb:Ti=a:1(1.00≤a≤1.15)のモル比で混合した後、還流操作を行いPT前駆体溶液を合成し、スピンドルコート法、ディップコート法、スプレー法等の手法により成膜する。

【0065】成膜後、250～350℃の間の温度で1分間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1回の膜厚は0.1μm以下が望ましい。

【0066】成膜-熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、700～800℃で焼成を行い、本発明の低誘電率誘電体膜が作製される。得られた低誘電率誘電体膜13bの膜厚は、上記理由から0.1μm以下が望ましい。ペロブスカイト型複合酸化物のみからなることが望ましい。

【0067】以上のような可変容量コンデンサでは、高誘電率誘電体膜13aの結晶粒子を微粒化することにより低誘電率化および低損失化できるとともに、高誘電率誘電体膜13a上に低誘電率誘電体膜13bを形成する

ことにより、それぞれの誘電体膜からなるコンデンサを直列接続したことになり、さらなる低誘電率化、低損失化を達成でき、可変容量コンデンサとして、容量変化率が大きく、高周波でも損失が十分に小さく、発振器を構成した時の周波数変化が印加電圧に対して直線的にできる。

【0068】

【実施例】MgエトキシドとNbエトキシドを1.05:2のモル比で秤量し、2-メトキシエタノール中で還流操作(130°Cで17時間)を行い、1M(mol/l)濃度のMgNb複合アルコキシド溶液を合成した。

【0069】IRスペクトルにおいて、656cm⁻¹附近にMg-O-Nb結合による吸収が見られた。次にTiプロポキシドをそれぞれ2-メトキシエタノールに室温で溶解し、1M濃度のTi溶液を作製した。

【0070】酢酸鉛・3水和物と2-メトキシエタノールをMg-Nb溶液にPb:(Mg+Nb)=1.05:1となるように混合し、1時間室温で攪拌することにより、1M濃度のPb_{1.05}(Mg_{1.05/3}Nb_{2/3})O₃前駆体溶液を合成した。これを溶液1とする。

【0071】酢酸鉛・3水和物と2-メトキシエタノールをTi溶液にPb:Ti=1:1となるように混合し、1時間室温で攪拌することにより、1M濃度のPbTiO₃前駆体溶液を合成した。これを溶液2とする。

【0072】電極となるPt(111)が500°Cでスパッタされたサファイヤ基板上の上記下部電極の表面に、前記の溶液1をスピニコータで塗布し、乾燥させた後、表1に示す温度で1分間熱処理を行い、塗布溶

液の塗布-熱処理の操作を5回繰り返したあと、表1に示す温度で0.5分間(大気中)の急速昇温焼成を行い、膜厚0.4μmの高誘電率誘電体膜を得た。

【0073】多層化する場合は焼成が完了した高誘電率誘電体膜の上に前記の溶液1または溶液2をスピニコータで塗布し、乾燥させた後、表1に示す温度で1分間熱処理を行い、表1に示す温度で0.5分間(大気中)の急速昇温焼成を行い、表1に示す膜厚の低誘電率誘電体膜を形成し、多層誘電体膜を得た。

【0074】高誘電率誘電体膜についてはSEM観察の結果に基づいて、インターセプト法により平均粒径を求めた。電気特性についてはインピーダンスアナライザを用いて測定した。静電容量の変化率はバイアス電圧を0~15Vまで変化させることにより測定した。

【0075】損失は電極の損失と誘電体の損失を分離するために、測定場所付近の誘電体を酸処理除去し、下部電極のみの損失を測定し、コンデンサ全体の測定結果から減算することによって求めた。減算はIZ+と位相の測定結果から求めた抵抗RおよびリアクタンスXを用いて計算した。測定周波数は1GHzを行った。結果を表1に示した。

【0076】尚、高誘電率誘電体膜のPMNについては、ペロブスカイト型複合酸化物のみから形成されており、低誘電率誘電体膜のPMNについては、バイロクロア型複合酸化物のみから形成されており、低誘電率誘電体膜のPTについては、ペロブスカイト型複合酸化物のみから形成されていた。

【0077】

【表1】

試料No.	材料	高誘電率誘電体膜					低誘電率誘電体膜			電気特性			
		溶波	熱処理	焼成	粒径	膜厚	焼成	熱処理	焼成	膜厚	容量変化率(%)	誘電損失	
1	PMN	1	900	700	0.3	1.0	なし				80	0.08	
2	PMN	1	400	800	0.5	0.4	PMN	1	300	600	0.1	60	0.02
3	PMN	1	250	700	0.2	0.4	PMN	1	300	600	0.08	50	0.01
4	PMN	1	400	800	0.5	0.4	PT	2	300	750	0.08	0.5	0.02
5	PMN	1	300	700	0.3	0.4	PT	2	300	750	0.08	65	0.01
*6	PMN	1	400	800	0.5	0.4	なし				80	0.1	

*は本発明の範囲外の試料を示す。

【0078】この表1より、比較例(試料No.6)の平均粒径が0.5μmの粗粒のペロブスカイトからなる誘電体膜に比べて、実施例(試料No.1~5)で誘電損失が減少していることが判る。また、誘電体膜が積層構造である場合(試料No.2~5)、単層の試料No.1と比較して容量変化率が小さいものの、誘電損失が小さくなることが判る。

【0079】図3(a)に試料No.1とバラクタダイオードの容量変化率を、(b)に発振周波数変化率を示した。この図3から容量変化率の変化率が80%であり、発信周波数の変化率が直線的であることが判る。

【0080】

【発明の効果】本発明の可変容量コンデンサでは、Pb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸

化物を主結晶粒子とし、該主結晶粒子の平均粒径が0.3μm以下で、膜厚1μm以下の誘電体膜を用いることにより、電圧印加による容量の変化率が大きく、高周波領域においても誘電損失が十分に小さく、発振器を構成した時の周波数可変範囲が広く、共振器を構成した時の周波数変化を印加電圧に対して直線的とすることができる。

【0081】また、誘電体膜を高誘電率誘電体膜と低誘電率誘電体膜を積層して構成することにより、それぞれの誘電体膜からなるコンデンサを直列接続した構造となり、高周波での誘電損失をさらに小さくすることができるとともに、高誘電率誘電体膜が、Pb、MgおよびNbを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主結晶粒子とするため、大きな静電容量の変化率と共振周波数変化

の直線性を維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可変容量コンデンサの断面図である。

【図2】本発明の他の可変容量コンデンサの断面図である。

【図3】(a)は試料No. 1とバラクタダイオードの容量変化率、(b)は発振周波数変化率を示すグラフである。

【符号の説明】

1、11…絶縁基板

2、12…下部電極

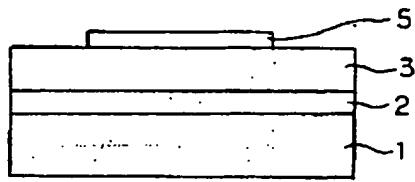
3、13…誘電体膜

5、15…上部電極

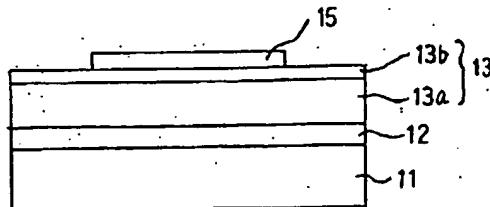
13a…高誘電率誘電体膜

13b…低誘電率誘電体膜

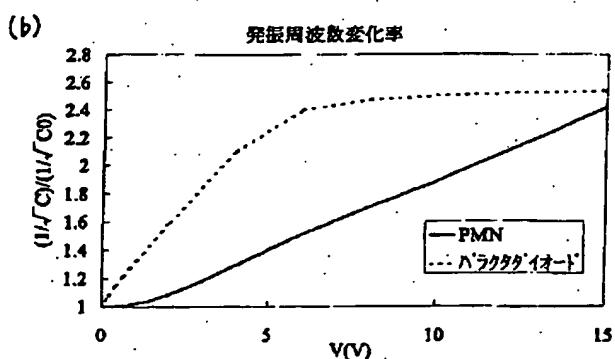
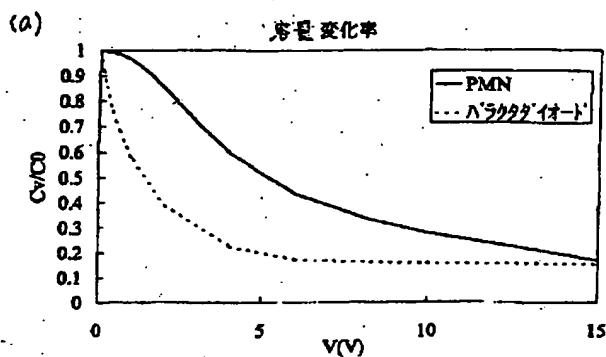
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き